

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—124884

⑪ Int. Cl.³
H 05 B 33/10

識別記号

庁内整理番号
7254—3K⑬ 公開 昭和57年(1982) 8月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 薄膜EL素子の製造方法

⑮ 特 願 昭56—11138

⑯ 出 願 昭56(1981) 1月27日

⑰ 発 明 者 水上悦夫
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内⑱ 発 明 者 川口順
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内⑲ 発 明 者 山下義人
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内⑳ 発 明 者 遠藤佳弘
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内㉑ 発 明 者 岸下博
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内㉒ 発 明 者 上出久
大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社内㉓ 出 願 人 シャープ株式会社
大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉔ 代 理 人 弁理士 福士愛彦

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜EL素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 耐熱ガラス基板上に電界印加によつてEL発光を呈するZnS 薄膜発光層を電子ビーム蒸着した後非酸化性雰囲気中で580℃～650℃に高温熱処理することにより未結合遊離原子を低減せしめることを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

2. 耐熱ガラスとしてアルミノボロシリケートガラスを用いた特許請求の範囲第1項記載の薄膜EL素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は交流電界の印加に依つてEL(Electro Luminescence) 発光を呈する薄膜EL素子の製造方法に関するものである。

従来、交流動作の薄膜EL素子に對して、発光層に規則的に高い電界(10⁵ V/cm程度)を印加し、絶縁耐圧、発光効率及び動作の安定性等を高めるために、0.1～2.0 wt%のMn(あるいはCu, Al, Br等)をドーピングしたZnS, ZnSe等の半導体発光層をY₂O₃, TiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃等の誘電体薄膜でサンドイッチした三層構造ZnS:Mn(又はZnSe:Mn) EL素子が開発され、発光特性の向上が確められている。この薄膜EL素子は数kHzの交流電界印加によつて高輝度発光し、しかも長寿命であるという特徴を有している。またこの薄膜EL素子の発光に關しては印加電圧を昇圧していく過程と高電圧側より降圧していく過程で、同じ印加電圧に對して発光輝度が異なるといつたヒステリシス特性を有していることが発見され、そしてこのヒステリシス特性を有する薄膜EL素子に印加電圧を昇圧する過程に於いて、光、電界、熱等が付与されると薄膜EL素子はその強度に對した発光輝度の状態に励起され、光、電界、熱等を除去して元の状態に戻しても発光輝度は高くなつた状態で維持される、いわゆるメモリー現象が表示装置の新たな利用分野を開拓するに至つた。

薄膜EL素子の1例としてZnS:Mn 薄膜EL素子の基本的構造を第1図に示す。

第1図に基いて薄膜EL素子の構造を具体的に説明すると、ガラス基板1上に In_2O_3 , SnO_2 等の透明電極2、さらにその上に積層して Y_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2 等からなる第1の誘電体層3がスパッタあるいは電子ビーム蒸着法等により重畳形成されている。第1の誘電体層3上にはZnS:Mn 焼結ペレットを電子ビーム蒸着した後熱処理することにより得られるZnS 発光層4が形成されている。この時蒸着用のZnS:Mn 焼結ペレットには活性物質となるMn が目的に応じた濃度に設定されたペレットが使用される。

ZnS 発光層4上には蒸着法等で第2の誘電体層5が積層され、更にその上にAl等から成る背面電極6が蒸着形成されている。透明電極2と背面電極6は交流電極7に接続され、薄膜EL素子が駆動される。

電極2, 6間にAC電圧を印加すると、ZnS

(8)

合的結合を充分ならしめ、配向性を向上させることができる。熱処理条件は、従来の硼硅酸ガラスをガラス基板1に用いた場合、ガラス基板1の温度が540~570℃になるように設定されていた。

これより低い温度では充分な熱処理効果は得られず電界印加による発光効率は非常に悪い。またこれより高い温度で熱処理すればガラス基板1の歪点(硼硅酸ガラス商品番号#7059で598℃)を超えることになるので熱処理中にガラス基板1が大きく歪み、またガラス基板組成とガラス基板1上に形成した各薄膜層との反応が起こり、薄膜EL素子の耐圧低下をきたすことになる。

薄膜EL素子を駆動するには上述した如く交流パルスが用いられるが、実際の表示装置として表示駆動するためには単純な交流パルス波形の電圧ではなく、正負パルスの振幅及びこれらの位相差更にはパルスの立ち上り等が複雑な形をした交流パルスがZnS 発光層4に印加されることになる。振幅、位相差、パルス立ち上り等のいずれが変化

(5)

発光層4の両側の誘電体層3, 5間に上記AC電圧が誘起されることになり、従つてZnS 発光層4内に発生した電界によつて伝導帯に励起されかつ加速されて充分なエネルギーを得た電子が、直接Mn 発光センターを励起し、励起されたMn 発光センターが基底状態に戻る際に黄色の発光を行なり、即ち高電界で加速された電子がZnS 発光層4中の発光センターであるZn サイトに入つたMn 原子の電子を励起し、基底状態に戻る時、略々5850Åをピークに幅広い波長領域で、強い発光を呈する。

薄膜EL素子のガラス基板1としては従来よりアルカリフリーでしかも表面の滑らかさに優れているコーニング社製の硼硅酸ガラスが用いられてきた。また、この上に誘電体層3を介して積層されるZnS 発光層4は電子ビーム蒸着された後、結晶性及び配向性を改善するため、真空中又は不活性ガス中で熱処理される。この熱処理により、活性物質であるMn を硫化亜鉛中に拡散させ、亜鉛位離に置換させることにより母体硫化亜鉛の化

(4)

しても正負パルスのバランスがくずれ、非対称パルス駆動となる。非対称パルス駆動を長期間継続すると電荷の偏在に起因する直流バイアスがZnS 発光層4に印加され、硫化亜鉛中に未結合亜鉛として残存するZn 原子が粒界に析出し、薄膜EL素子の輝度電圧特性に悪影響を及ぼす。即ち、開電圧が低くなる方向へ輝度電圧特性が変化する。これをネガティブシフトと称する。ネガティブシフトは、通常の表示状態に於いて消去状態の輝度(通常1cd/m²以下)が高くなることを意味するもので長期間使用した表示内容の厚まり現象として現われ、表示画像を著しく粗悪することになる。

本発明は技術的手段を駆使することにより上記ネガティブシフトを解消し得る新規有用な薄膜EL素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

ネガティブシフトは前述した如く、ZnS 発光層4中に残存する未結合亜鉛原子が原因になつており、従つてZnS 発光層4を生成する過程

(6)

で亜鉛原子の反応を促進させ、未結合亜鉛が残存されないZnS 発光層1を形成すれば、ネガティブシフトは抑制される。このための手段としては蒸着時の基板温度、電子ビームの投入電力調節による焼結ペレットからの蒸発量の制御、あるいは電子ビーム蒸着の代わりにスパッタリング法、分子線エビタキシー法等を用いることが考えられるが、本発明は最も単純かつ確実な手段として電子ビーム蒸着後の熱処理温度を条件設定することにより未結合遊離亜鉛を減少したZnS 発光層を薄膜EIL素子の構成膜とすることにより上記目的を達成している。

以下本発明の1実施例について第1図を参照しながら詳細に説明する。

ガラス基板1として耐熱ガラスを用い、このガラス基板1上に各層膜層を積層する。ガラス基板1に用いる耐熱ガラスとしては偏弾性ガラスの中でもアルミナ成分を相当量含有するいわゆるアルミノボロシリケートガラスが適する。アルミノボロシリケートガラスは650℃程度の高温で使用

(7)

程度とする。ガラス基板1は歪曲が上記熱処理温度以上である耐熱性のガラスで構成されているため、熱処理時に変形することがなく、安定な薄膜層を得ることができる。上記工程で得られたZnS 発光層4上に誘電体層5を積層し、背面電極6を形成することにより薄膜EIL素子が作製される。

耐熱性ガラス基板上に高温熱処理された蒸着ZnS 膜から成る発光層を有する薄膜EIL素子は長時間使用に於いても表示内容等の浮き上り現象がなく、安定な画像を提供することができる。従つてこの薄膜EIL素子を用いた表示パネルは鮮明な表示パターンを呈する表示寿命の長い表示装置としてコンピュータ等の入出力表示手段、レジスタ、テレビ等に広く利用することができる。

以上詳説した如く、本発明は簡単な製造工程で信頼性の高い薄膜EIL素子を作製することのできる非常に優れた製造技術である。

4 図面の簡単な説明

第1図は薄膜EIL素子の基本的構造を示す構成

(9)

しても歪を発生することがなく、耐熱性が非常に優れている。耐熱性に最も優れたガラスは石英ガラスであるが、高価な点とガラス表面の研磨が困難であることより実用的ではない。このガラス基板1上に誘電体層5を介して焼結ペレットよりZnS 発光層4を電子ビーム蒸着法によつて形成する。得られた蒸着膜を真空中又は不活性ガス中600℃の温度で熱処理することにより、蒸着膜の化学的結合を促進させ、配向性を改善する。第2図は熱処理温度を570℃と600℃に設定した場合の薄膜EIL素子のネガティブシフト速度分布を示す説明図である。図中の曲線 f_1 は熱処理温度600℃、 f_2 は熱処理温度570℃の場合である。第2図より明らかな如く、熱処理温度が600℃に設定されたZnS 発光層4を有する薄膜EIL素子はネガティブシフト速度及びばらつきが熱処理温度570℃の場合に比較して半分に改善されている。ZnS 発光層4の熱処理温度は、未結合のZn原子を低減するためには、高温にする程反応が促進されるが上限は650～700℃

(8)

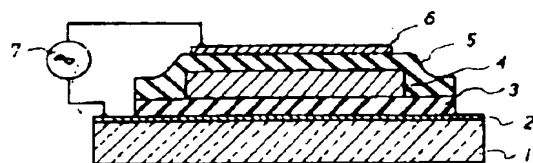
図である。

第2図は熱処理温度とネガティブシフトの関係を示す説明図である。

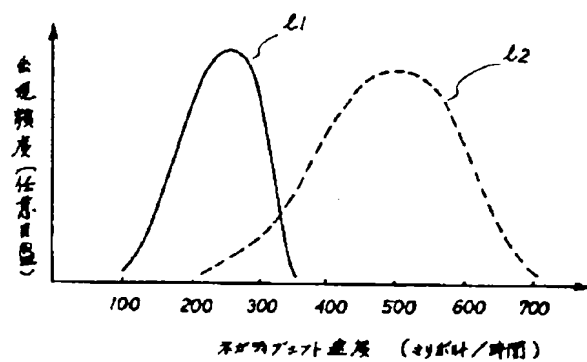
1…ガラス基板、 4…ZnS 発光層

代理人 弁理士 福士 愛 彦

(10)



第1図



第2図